

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 033 365 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**06.09.2000 Patentblatt 2000/36**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C07C 307/02**, C05C 9/00,  
C05F 11/00

(21) Anmeldenummer: **00103941.1**

(22) Anmeldetag: **25.02.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

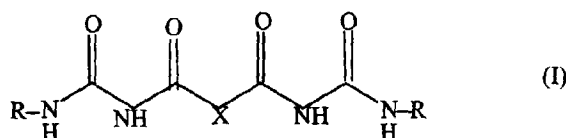
(30) Priorität: **03.03.1999 DE 19909334**  
**02.12.1999 DE 19958030**

(71) Anmelder:  
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT**  
**67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Horchler von Locquenghien, Klaus, Dr.**  
**67117 Limburgerhof (DE)**  
• **Erhardt, Klaus, Dr.**  
**69181 Leimen (DE)**  
• **Weigelt, Wolfgang**  
**67373 Dudenhofen (DE)**  
• **Dressel, Jürgen, Dr.**  
**67141 Neuhofen (DE)**  
• **Wissemeier, Alexander, Dr.**  
**67346 Speyer (DE)**  
• **Boerner, Frank**  
**12203 Berlin (DE)**  
• **Kossmehl, Gerhard, Prof.Dr.**  
**12209 Berlin (DE)**

(54) **Diureide und deren Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Diureiden von Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel I



in der

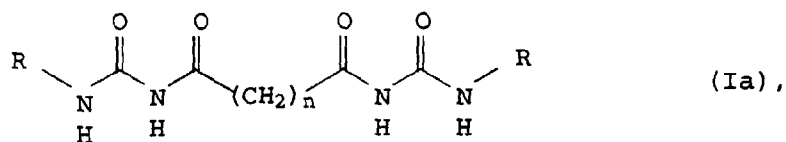
R Wasserstoff oder  $\text{SO}_2\text{O}^\ominus\text{M}^\oplus$ .

$\text{M}^\oplus$  Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, Ammonium, Kupfer, Silber, 0,5 Eisen, 0,5 Calcium, 0,5 Magnesium, 0,5 Mangan, 0,5 Zink oder 0,5 Cobalt und

X eine gesättigte oder einfach ungesättigte, gegebenenfalls durch Sauerstoff oder NH unterbrochene geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkoxy, Hydroxyl und/oder Aminogruppen tragendes  $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_8$ -Alkyl bedeutet, als Langzeitdüngemittel

sowie neue Diureide der allgemeinen Formel Ia

**EP 1 033 365 A1**



in der

R  $\text{SO}_2\text{O}^\ominus\text{M}^\oplus$ ,

$\text{M}^\oplus$  Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, Ammonium, Kupfer, Silber, 0,5 Eisen, 0,5 Calcium, 0,5 Magnesium, 0,5 Mangan, 0,5 Zink oder 0,5 Cobalt und

n 1, 2, 3 oder 4

bedeuten, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Düngemittel wie Stickstoffdüngemittel, insbesondere bekannte Diureide sowie neue Diureide, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Düngemittel mit Langzeitwirkung in Landwirtschaft und Gartenbau.

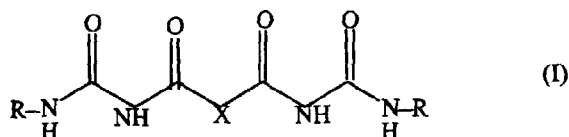
**[0002]** Aus der DD-A-264 372 und der WO-A-87/05781 sind ähnliche Malonsäurederivate zur Verzögerung des Pflanzenwachstums, aus der WO-A-87/05897 ähnliche Malonsäurederivate zur Steigerung des Ernteertrags bekannt. Die dort beschriebenen Verbindungen werden nur in relativ niedrigen Aufwandmengen eingesetzt und beziehen ihre Wirkung aus ihrer Eigenschaft als Wachstumsregulatoren, die das Pflanzenwachstum zu reduzieren.

**[0003]** Aus Chem. Ber. 1913, 46, Seite 1408 ist (R = M; X = Einfach-Oxalsäurediureid, aus EP-A-254 683 ist (R = H, X = CH<sub>2</sub>) Malonsäurediureid, aus J. Prakt. Chem. 1874, (2) 9, Seite 301 ist (R = H, X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) Bernsteinsäurediureid, aus US-A-2,090,594 ist (R = H, X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) Glutarsäurediureid und aus Chem. Zentralbl. 1936, 107 (I), Seite 1218 ist (R = H, X = CH = CH) Fumarsäurediureid bekannt.

**[0004]** Diese Verbindungen als solche und ihre Synthese sind bekannt; ihre Eignung und Verwendung als Düngemittel ist jedoch neu.

**[0005]** Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, chemische Verbindungen zu finden, die als Langzeitdünger geeignet und den bekannten Substanzen im Bereich Pflanzenverträglichkeit und Wirkungsdauer überlegen sind. Ferner sollte es möglich sein, daß mehrere Pflanzennährstoffe in den Langzeitdüngern enthalten sind und verzögert freigesetzt werden.

**[0006]** Demgemäß wurde die Verwendung von Diureiden von Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel I



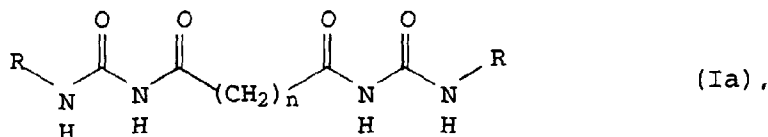
in der

R Wasserstoff oder SO<sub>2</sub>O<sup>⊖</sup>M<sup>⊕</sup>,

M<sup>⊕</sup> Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, Ammonium, Kupfer, Silber, 0,5 Eisen, 0,5 Calcium, 0,5 Magnesium, 0,5 Mangan, 0,5 Zink oder 0,5 Cobalt und

X eine gesättigte oder einfach ungesättigte, gegebenenfalls durch Sauerstoff oder NH unterbrochene geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Hydroxy und/oder Aminogruppen tragendes C<sub>1</sub>-bis C<sub>8</sub>-Alkyl bedeutet,

als Langzeitdüngemittel gefunden sowie neue Diureide der allgemeinen Formel Ia



in der

R SO<sub>2</sub>O<sup>⊖</sup>M<sup>⊕</sup>,

M<sup>⊕</sup> Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, Ammonium, Kupfer, Silber, 0,5 Eisen, 0,5 Calcium, 0,5 Magnesium, 0,5 Mangan, 0,5 Zink oder 0,5 Cobalt und

n 1, 2, 3 oder 4

bedeuten, gefunden sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

**[0007]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen Ia lassen sich wie folgt herstellen:

**[0008]** Man kann zu Malonsäurediamid in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur von (-20) bis +190°C, bevorzugt (-15) bis +50°C, besonders bevorzugt (-10) bis 0°C, versetzen. Die entstehende Mischung kann auf Eis gegossen werden und anschließend mit einer  $M^{\oplus}_2$ -Carbonatlösung, bevorzugt mit einer konzentrierten wäßrigen  $M^{\oplus}_2$ -Carbonatlösung bei einer Temperatur von (-10) bis +50°C, bevorzugt 0 bis 30°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur (18 bis 28°C) versetzt werden.

**[0009]** Als geeignete Lösungsmittel können übliche aprotische Lösungsmittel, beispielsweise Ether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und die Xylole, oder Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, oder Ketone wie Aceton, Ethylmethylketon und Diethylketon, Ester wie Ameisensäuremethylester, Ameisensäureethylester, Essigsäuremethylester und Essigsäureethylester, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Formamide wie Dimethylformamid, Ethylmethylformamid und Diethylformamid oder deren Gemische verwendet werden, bevorzugt werden aprotische Lösungsmittel, die sich mit Wasser mischen, besonders bevorzugt sind Acetonitril, Aceton, Essigmethylester und Dimethylformamid.

**[0010]** Die Herstellung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen.

**[0011]** Die Verbindungen sind überraschend schwerlöslich in Wasser und eignen sich daher als Quelle für Pflanzennährstoffe mit Langzeitwirkung. Im Boden unterliegen sie einer langsamen Mineralisation (s.u.), wobei nach und nach alle enthaltenen Nährstoffe pflanzenverfügbar werden. Im Gegensatz zu den o.b. üblichen Langzeitdüngemitteln sind dies bei den erfindungsgemäßen Verbindungen neben Stickstoff auch Schwefel und (je nach Gegenion  $M^{\oplus}$ ) Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen, Kupfer, Zink oder Mangan. Insbesondere der mögliche Einsatz der Verbindungen als kombinierte Nährstoffquelle mit slow release-Eigenschaften für Hauptnährstoffe wie N und K, Sekundärnährstoffe wie Sschwefel, Magnesium und Calcium sowie Spurennährstoffe wie Eisen, Kupfer, Mangan, Zink macht die Verbindungen interessant.

**[0012]** Die erfindungsgemäßen neuen Diureide I lassen sich in relativ hohen Mengen pro Hektar einsetzen und führen zu Ertragsverbesserungen durch Steigerung des Pflanzenwachstums. Die in den Substanzen enthaltenen Pflanzennährstoffe werden mit der Zeit pflanzenverfügbar und entfalten daher eine Wirkung als Langzeitdüngemittel.

**[0013]** Düngemittel mit Langzeitwirkung bieten gegenüber konventionellen mineralischen oder organischen Düngemitteln viele Vorteile. Sie bieten eine bedarfsgerechtere Anlieferung der Nährstoffe an die Pflanze und verbessern dadurch die Nährstoffausnutzung. Dies führt zu einer Verringerung von Nährstoffverlusten, wodurch die Umweltbelastung reduziert und die Effizienz der Düngung gesteigert wird. Außerdem erlauben sie es Arbeitsgänge und Betriebsmittel und somit agrarwirtschaftliche Kosten einzusparen.

**[0014]** Eine Langzeitwirkung von Düngemitteln kann auf unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Eine Möglichkeit ist in Wasser leichtlösliche granuliert Düngemittel mit einer wasserunlöslichen Hülle zu umgeben. Die Nährstofffreisetzung aus solchen umhüllten Düngemitteln erfolgt verzögert, da die Nährstoffe erst durch die Hüllschicht hindurchdiffundieren müssen bevor sie von den Wurzeln aufgenommen werden können. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Nährstoffe in Form von chemischen Verbindungen auszubringen, in der sie zunächst nicht pflanzenverfügbar sind. Erst nach Ablauf eines vorgelagerten Freisetzungsschrittes, z.B. einer chemischen Hydrolyse, einer enzymatischen Spaltung und/oder einer mikrobiellen Umsetzung, liegen die Nährstoffe in einer für die Pflanzen verwertbaren Form vor. Die hier beschriebene Erfindung zählt zu dieser zweiten Gruppe von Düngemitteln, den chemischen Langzeitdüngern. Beispiele für solche chemischen Langzeitdünger sind Harnstoff-Aldehyd-Kondensate wie Isodur (DE-A-32 41 445) oder Ureaform (WO-A-97/05084).

**[0015]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können für sich allein oder als Mischungen bzw. in Kombination mit anderen üblichen Düngemitteln oder Zusätzen als Langzeitdünger eingesetzt werden. Sie lassen sich z.B. mit üblichen Kalidüngemitteln (K-Düngemitteln) wie Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und Kaliumnitrat, Stickstoffdüngemitteln (N-Düngemitteln) wie Kalkammonsalpeter, Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammonsulfatsalpeter und Harnstoff, Stickstoffphosphordüngemitteln (NP-Düngemitteln) wie Ammoniumphosphate, Stickstoffkaliumdüngemitteln (NK-Düngemitteln) wie Kaliumammoniumsulfat, Phosphorkaliumdüngemitteln (PK-Düngemitteln) wie Kaliumphosphat oder Stickstoffphosphorkaliumdüngemitteln (NPK-Düngemitteln) wie Kaliumammoniumphosphat, die gegebenenfalls Langzeitwirkung haben können, zusammen formulieren.

**[0016]** Neben den genannten Hauptbestandteilen kann ein erfindungsgemäßes Düngemittel noch Sekundärnährstoffe wie Calcium, Schwefel und/oder Magnesium und Spurenelemente wie Bor, Eisen, Mangan, Kupfer, Zink und/oder Molybdän in untergeordneten Mengen, d.h. üblicherweise in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% sowie weitere Zusatzstoffe wie Pflanzenschutzmittel, z.B. Insektizide, Herbizide oder Fungizide, Wachstumsregulatoren oder Nitrifikationsinhibitoren enthalten.

**[0017]** Sie können zur Anwendung in bekannter Weise, z.B. durch Granulieren oder Kompaktieren, auf eine gewünschte Korngröße gebracht werden. Derartig formulierte Düngemittel weisen im allgemeinen einen längsten mittleren Teilchendurchmesser von 0,5 bis 10 mm, bevorzugt 0,7 bis 5 mm auf. Ihr Schüttgewicht liegt üblicherweise bei 0,5 bis 1,3 kg/l.

**[0018]** Die erfindungsgemäßen Düngemittel werden üblicherweise nach den allgemein bekannten Verfahren auf landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzte Flächen aufgebracht (vgl. Ullmann's Encyclopädie of Industrial Chemistry, 5. Auflage 1987, Band A 10, Seiten 398 bis 401) oder in Topf- oder Containerkulturen bzw. Pflanzsubstrate eingemischt. Wegen ihrer hohen Pflanzenverträglichkeit eignen sich die erfindungsgemäßen Granulatmischungen nicht nur für

5 Düngungsverfahren, bei denen der Dünger annähernd gleichmäßig auf die Agrarfläche verteilt wird, sondern für die gezielte Ablage in der Nähe der Pflanzenwurzel. Die Aufwandmengen liegen im allgemeinen zwischen 1 und 5000 kg/ha, besonders günstig zwischen 20 und 1800 kg/ha.

**[0019]** Die erfindungsgemäßen Düngemittel können grundsätzlich in allen Bereichen des Pflanzenbaus wie der Landwirtschaft und dem Gartenbau eingesetzt werden, vor allem dem Obst- und Gemüsebau. Kulturen, deren Wachstum mit dem erfindungsgemäßen Düngemittel darüber hinaus effizient gefördert werden können, sind zum Beispiel

10 Mais, Baumwolle, Süßkartoffeln, Weißkartoffeln, Luzerne, Weizen, Roggen, Reis, Gerste, Hafer, Hirse, Trockenbohnen, Sojabohnen, Zuckerrüben, Sonnenblumen, Tabak, Hopfen, Tomaten, Canola, abfallende Früchte, Zitrusfrüchte, Tee, Kaffee, Oliven, Ananas, Kakao, Bananen, Zuckerrohr, Ölpalmen, krautartige Freilandpflanzen, holzige Sträucher, Rasengräser, Zierpflanzen, immergrüne Pflanzen, Bäume, Blumen und dergleichen.

15 **[0020]** Die erfindungsgemäßen Düngemittel zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine besonders wirtschaftliche intensive Nutzung von landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Flächen ermöglichen, wobei eine Belastung der Umwelt weitgehend vermieden wird.

**[0021]** Für eine optimale Wachstumsförderung der Pflanzen reicht es im allgemeinen aus, die erfindungsgemäßen Düngemittel einmal pro Wachstumsperiode (bevorzugt zu deren Beginn) auf die Agrarfläche aufzubringen, weil der Nährstoffbedarfsverlauf der Pflanzen und der Freisetzungverlauf der Düngemittelwirkstoffe weitgehend übereinstimmen.

**[0022]** Die Reste R, R', X und der Index n in den Formeln I und Ia haben folgende Bedeutungen:

R Wasserstoff

25 R, R'  $\text{SO}_2\text{O}^\ominus\text{M}^\oplus$ ,

$\text{M}^\oplus$  Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, Ammonium, Kupfer, Silber, 0,5 Eisen, 0,5 Calcium, 0,5 Magnesium, 0,5 Mangan, 0,5 Zink oder 0,5 Cobalt, bevorzugt Natrium, Kalium, Ammonium, 0,5 Eisen, 0,5 Mangan, 0,5 Magnesium oder 0,5 Zink, besonders bevorzugt Natrium, Kalium oder 0,5 Magnesium,

30 X eine ungesättigte oder einfach ungesättigte, gegebenenfalls durch Sauerstoff oder NH unterbrochene geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkoxy, bevorzugt Methoxy oder Ethoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Hydroxyl und/oder Aminogruppen tragendes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl, bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_5$ -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,

35 n 1, 2, 3 und 4, bevorzugt 1, 2 und 3, besonders bevorzugt 1 und 2.

Ausführungsbeispiel

40 **[0023]** Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

**[0024]** Zur Demonstration der Wirkung dieser Substanzen wurden umfangreiche pflanzenbauliche Versuche durchgeführt. Hierzu wurden Versuche mit Weidelgras als Prüfkultur in Mitscherlichgefäßen angelegt und das Gras in regelmäßigen Abständen geschnitten, seine Trockenmasse bestimmt und auf seinen N-Gehalt analysiert. Außerdem wurden die Pflanzen vor jedem Schnitt bewertet und auf Schädigungen hin untersucht. Die Stickstoffgabe von 2,4 g N

45 pro Gefäß lag mit auf die Gefäßoberfläche umgerechneten 770 kg N/ha deutlich über der praxisüblich eingesetzten Düngermenge, so daß bei einigen der zum Vergleich eingesetzten Standarddüngemittel wie Harnstoff oder Ammoniumnitrat die Verträglichkeitsgrenze überschritten war und Pflanzenschäden provoziert wurden.

**[0025]** Die folgenden Beispiele erläutern Vorteile der Erfindung. Die Beispiele 1 bis 5 sind Vergleichsbeispiele; die Beispiele 6 bis 9 sind Ausführungsformen der Erfindung. Beispiel 1 ist ein Versuch ohne Düngerzusatz; die Beispiele 2 und 3 sind Versuche mit Düngemitteln ohne Langzeitwirkung. Die Beispiele 4 und 5 wurden mit handelsüblichen Langzeitdüngern durchgeführt. In den Beispielen 6 bis 8 wurden 3 erfindungsgemäße Langzeitdünger eingesetzt. Im Beispiel 9 wurde eine Mischung aus Malonsäurediureid und Ammoniumnitrat 1:1 verwendet. Während bei den Beispielen 4 und 5 die Wirkung bereits nach 2 bis 3 Monaten deutlich nachließ, zeigten die Beispiele 6 bis 8 über einen Zeitraum

50 bis zu mehr als 8 Monaten eine sehr gleichmäßige Stickstoffanlieferung und Stickstoffaufnahme und keine Pflanzenschäden. Das Beispiel 9 ergab eine stärker betonte Anfangswirkung bei ebenfalls sehr guter Verträglichkeit.

**[0026]** Die in den Tabellen 1 und 2 dargestellte Trockenmasseproduktion beziehungsweise Stickstoffaufnahme zeigt bei den Vergleichsbeispielen nur etwa bis zum 100. Tag nach der Zugabe eine nennenswerte Wachstumsförde-

zung, während die erfindungsgemäßen Beispiele noch bis zum 125. Tag und - soweit Messungen gemacht wurden - bis zum 252. Tag eine deutliche Stickstoffaufnahme und damit Trockenmasseproduktion erkennen lassen. Die erfindungsgemäß eingesetzten Substanzen wirken also als Langzeitdüngemittel mit einer Wirkungsdauer von etwa 6 bis 9 Monaten.

Tabelle 1

Beisp.Nr.	Tage Dünge- mit- tel	Trockenmasseproduktion in g / Gefäß,										Tage nach Düngung				
		16	30	45	58	68	78	100	112	125	154	174	252			
1	—	3,7	0,8	0,3	0,2	—	0,2	0,4	—	0,6	—	1,5	0,8			
2	Harnstoff	7,7	5,6	8,6	8,6	—	5,9	2,3	—	1,4	—	1,4	—			
3	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	8,7	8,5	11	9,1	—	7,9	2,7	—	1,8	1	0,3	—			
4	*Ureaform	9,6	3,9	2,6	1,5	—	2,4	2,8	—	3	1,4	0,4	—			
5	**Isodur	10,2	8,1	8,8	6,4	—	3,2	1,7	—	1,5	—	1	—			
6	Verbindung IA	5,7	2,5	3,8	3,1	—	5,4	6,3	—	9,3	—	7,2	4,5			
7	Verbindung IB	4	1,7	1,3	2,2	—	4,6	—	—	9,6	—	—	—			
8	Verbindung IC	4,2	1,9	2,1	3,4	—	3,3	—	—	5,1	—	—	—			
9	Verbindung IA+ NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1:1	—	14,3	—	—	12,6	—	—	6,9	—	—	—	—			

\* Harnstoff/Formaldehyd-Kondensationsprodukt, technisches Produkt

\*\* Harnstoff/Isobutyraldehyd-Kondensationsprodukt, technisches Produkt

IA: R = H, x = -CH<sub>2</sub>-

IB: R = H, x = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

IC: R = H, x = -CH=CH- (trans) oder trans -CH=CH-

Tabelle 2

Stickstoffaufnahme in mg / Gefäß, Tage nach Düngung													
Tage	16	30	45	58	68	78	100	112	125	154	174	252	Bemerkungen
Beisp.													
1	81	17	5	6	0	6	8	—	15	—	42	25	—
2	480	311	404	410	—	127	50	—	33	—	27	—	Pflanzen-schäden
3	508	443	523	435	—	194	57	—	43	21	6	—	Pflanzen-schäden
4	426	117	76	49	—	73	76	—	78	33	10	—	—
5	529	397	372	234	—	76	41	—	36	—	17	—	Pflanzen-schäden
6	185	97	130	119	—	180	204	—	283	—	154	145	—
7	114	50	36	69	—	161	—	—	281	—	—	—	—
8	112	60	69	108	—	104	—	—	138	—	—	—	—
9	—	671	—	—	379	—	—	151	—	—	—	—	—

## Beispiel I

## Herstellung von Bis-(N'-Kaliumsulfamat)-malonsäurediureid

- 5 **[0027]** 51 g (0,5 mol) Malondiamid wurden bei 70°C i. Vak. 30 min getrocknet, mit 100 ml abs. Acetonitril (getrocknet über Molekularsieb) aufgeschlämmt, auf (-10°C) gekühlt, 149 g (1,05 mol) Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen (-3) und (-10°C) zugetropft und 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Der weiße Kristallbrei wurde auf 2 kg Eis gegossen, 138,2 g (1 mol) Kaliumcarbonat als konzentrierte Wasserlösung zugegeben und der entstehende weiße Niederschlag abgesaugt, mit 0,5 l Wasser und dann 0,5 l Aceton gewaschen und getrocknet. Man erhielt 157 g (74 %) Bis-(N'-Kaliumsulfamat)malonsäurediureid; Zersp.: 210°C, weißes Pulver.

## Herstellung von Bis-(N'-Kaliumsulfamat)-succindiureid

- 15 **[0028]** 5 g (43 mmol) Succindiamid wurden bei 70°C i. Vak. 30 min getrocknet, mit 100 ml abs. Acetonitril (getrocknet über Molekularsieb) aufgeschlämmt, auf (-10°C) abgekühlt, 12,4 g (88 mmol) Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen (-3) und (-10°C) zugetropft und 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Der weiße Kristallbrei wurde auf ca. 2 kg Eis gegossen, 12,2 (88 mmol) Kaliumcarbonat als konzentrierte Wasserlösung zugegeben und der entstehende weiße Niederschlag abgesaugt, mit 0,5 l Wasser, dann mit 0,5 l Aceton gewaschen und getrocknet. Man erhielt 117 g (62 %) Bis-(N'-Kaliumsulfamat)succindiureid; Schmp.: 250°C, weißes Pulver.
- 20 **[0029]** Zur Demonstration der allmählichen Mineralisation der neuen Verbindungen und damit der Freisetzung der in ihnen enthaltenen Nährstoffe wurden die nachfolgenden Untersuchungen durchgeführt. Die gute Pflanzenverträglichkeit auch bei hohen Aufwandmengen wurden in pflanzenbaulichen Versuchen untersucht. Hierzu wurden Versuche mit Senfkeimlingen als Prüfkultur angelegt, wobei jeweils 20 Senfkörner (*Sinapis alba*, 'Maxi') in Plastiktöpfchen mit einem Fassungsvermögen von 660 g Limburgerhofboden (Humusboden der in Limburgerhof vorkommt) angesät wurden. Vor der Saat erfolgte eine Düngung der einzelnen Töpfchen mit steigenden Mengen der stickstoffhaltigen Prüfsubstanz. Der Boden wurde während des Versuches täglich durch Wiegen auf 60 % seiner maximalen Wasserkapazität angefeuchtet. Erfaßt wurde zu den Versuchen das Keimverhalten und während des Wachstumsverlaufes Bonituren auf Wüchsigkeit, Ausmaß von N-Mangelsymptomen („Grünheit“) und Phytotoxizität vorgenommen. Ein Senf-Versuch zur Pflanzenverträglichkeit wurde je nach Wachstumsbedingungen nach 20 bis 30 Tagen beendet. Im Bedarfsfall wurde noch eine Gewichtsermittlung des Pflanzenmaterials vorgenommen, um graduelle Unterschiede zwischen den Behandlungen zu quantifizieren. Als Vergleichsbeispiele wurden analoge Versuche ohne Stickstoff, mit Harnstoff als sofort verfügbarem Stickstoff-Dünger und mit Isodur<sup>®</sup>, einem handelsüblichen Langzeitdünger, durchgeführt. Man erkennt, daß bei der höchsten Aufwandmenge von 400 mg N/Gefäß die erfindungsgemäßen Substanzen bessere Ergebnisse liefern als die Vergleichsbeispiele, insbesondere bei den Parametern Wüchsigkeit und Frischmasseertrag (FM-Ertrag).
- 30 **[0030]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.



Tabelle 3

Einfluß von Harnstoff und verschiedener LZDe auf Wachstum und Ertrag von Senf (Keimpflanzentest)									
			Wüchsigkeit (%) 100% opt. Wachstum 0% kein Wachstum		FM- Ertrag [g/Gef.]	„Grünheit“ (%) (N- Versorgung) 100% = dunkelgrün		N-Gehalt i.d. TS (%)	N-Auf- nahme im Sproß [mg/Gef.]
	N- Gehalt (%)	N-Dün- gung [mg/Gef.]	DAT 9	DAT 13	DAT 23	DAT 13	DAT 23	DAT 23	DAT 23
ohne N		0	95	50	8,7	30	30	1,8	23
Harnstoff	46	100	80	75	19,6	100	100	4,3	84
		200	1	1	1,6	100	100	6,5	10
		400	0	0		Kein	Wachstum	wegen	Über- düngung
Isodur, gemahlen	32	100	100	85	22,8	100	100	3,8	94
		200	90	55	20,0	100	100	6,5	101
		400	2	1	0,2	100	100	6,7	2
Succindiu- reidbiskali- umsulfonat (IaA)	10,5	100	100	50	10,4	30	30	1,5	27
		200	100	50	10,4	30	30	1,7	28
		400	100	50	10,6	30	30	1,9	29
Malonsäure- diureid-bis- kaliumsulfon- at (IaB)	12	100	90	40 <sup>+</sup>	7,1	70	30	3,1	46
		200	60	30 <sup>+</sup>	4,7	80	85	5,3	80
		400	45	20 <sup>+</sup>	3,7	85	85	6,6	90

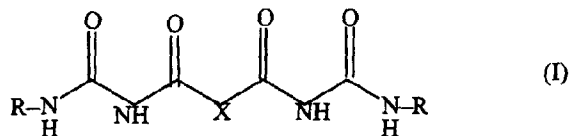
<sup>+</sup> = gedrungener Pflanzenwuchs, Blattfarbe dunkelgrün

IaA: R= SO<sub>2</sub>O<sup>⊖</sup>K<sup>⊕</sup>, n = 1

IaB: R= SO<sub>2</sub>O<sup>⊖</sup>K<sup>⊕</sup>, n = 2

## Patentansprüche

### 1. Verwendung von Diureiden von Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel I



in der

R Wasserstoff oder SO<sub>2</sub>O<sup>⊖</sup>M<sup>⊕</sup>.

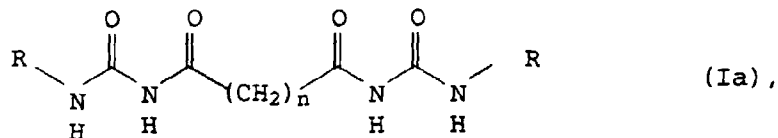
M<sup>⊕</sup> Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, Ammonium, Kupfer, Silber, 0,5 Eisen, 0,5 Calcium, 0,5 Magnesium, 0,5 Mangan, 0,5 Zink oder 0,5 Cobalt und

X eine gesättigte oder einfach ungesättigte, gegebenenfalls durch Sauerstoff oder NH unterbrochene geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Hydroxyl und/oder Aminogruppen tragendes C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl bedeutet,

als Langzeitdüngemittel.

2. Verwendung von Diureiden I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X für eine gesättigte oder einfach ungesättigte, gegebenenfalls durch Sauerstoff oder NH unterbrochene geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Hydroxyl und/oder Aminogruppen tragendes C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl steht.

3. Diureide der allgemeinen Formel Ia



in der

R SO<sub>2</sub>O<sup>⊖</sup>M<sup>⊕</sup>,

M<sup>⊕</sup> Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, Ammonium, Kupfer, Silber, 0,5 Eisen, 0,5 Calcium, 0,5 Magnesium, 0,5 Mangan, 0,5 Zink oder 0,5 Cobalt und

n 1, 2, 3 oder 4

bedeuten.

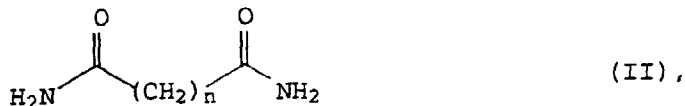
4. Diureide Ia nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß M<sup>⊕</sup> für Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium oder Ammonium steht.

5. Diureide Ia nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß n für 1 oder 2 steht.

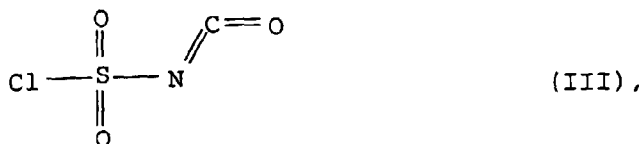
6. Diureide Ia nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß M<sup>⊕</sup> für Natrium oder Kalium steht.

7. Diureide Ia nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß M<sup>⊕</sup> für Kalium steht.

8. Verfahren zur Herstellung von Diureiden Ia nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Carbonsäurediamide der allgemeinen Formel II



in der n für 1, 2, 3 oder 4 steht, mit Chlorsulfonylisocyanat der Formel III



10 bei einer Temperatur von (-20) bis +20°C und anschließend mit wäßriger M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung bei einer Temperatur von (-10) bis (0°C) einsetzt.

9. Verwendung der Diureide der allgemeinen Formel I bzw. Ia nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Dünger mit Langzeitwirkung.

15 10. Verwendung der Diureide der allgemeinen Formel I bzw. Ia nach einen der Ansprüche 1 bis 9 als Dünger mit Langzeitwirkung in Kombination mit anderen üblichen Düngemitteln oder Zusätzen.

20 11. Verwendung der Diureide der allgemeinen Formel I bzw. Ia nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als üblichen Düngemittel oder Zusätze Harnstoff, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, ein Ammoniumphosphat, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumnitrat oder deren Gemische einsetzt.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 3941

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 3 459 529 A (WIESBOECK ROBERT A) 5. August 1969 (1969-08-05) * Spalte 2 - Spalte 4; Ansprüche 1-10; Beispiele 1-4 *	1, 3, 9, 10	C07C307/02 C05C9/00 C05F11/00
A, D	US 2 090 594 A (E.I. DU PONT & NEMOURS AND COMPANY) 17. August 1937 (1937-08-17) * Seite 1; Beispiel 3 * * Seite 3, Spalte 2, Zeile 75 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C07C C05C C05F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>21. Juni 2000</b>	
		Prüfer <b>Bader, K</b>	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 (03.82) (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 3941

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-06-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3459529	A	05-08-1969	KEINE	
US 2090594	A	17-08-1937	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82